

Bibliographic Information

Thermoplastic polycarbonate-polypropylene compositions with improved compatibility. Megumi, Takeaki; Masumoto, Mitsuhiro; Yanada, Shigeo; Ono, Masasuke; Yoshitoku, Fumio. (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan; Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1988), 10 pp. CODEN: JKXXAF JP 63215714 A2 19880908 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 87-48658 19870305. CAN 110:194257 AN 1989:194257 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 63215714	A2	19880908	JP 1987-48658	19870305

Priority Application

JP 1987-48658 19870305

Abstract

Title compns., showing improved mech. properties and solvent resistance with good surface and useful for molding industrial parts, comprise mixts. of 10-90% polycarbonates and 10-90% polypropylene 100, polycarbonates contg. isocyanate-reactive terminal groups such as aliph. OH, CO₂H, and alkyl esters 1-50, polypropylene contg. isocyanate-reactive functional groups such as epoxy and CO₂H 1-50, and blocked diisocyanates 1-20 parts. Thus, Iupilon S 2000 (I) 60, Polypro MA8 (II) 40, OH-terminated polycarbonate [prepd. from 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane 6.6, 4-hydroxyethylphenol 0.258, and COCl₂ 3.3 kg] 30, glycidyl methacrylate-grafted polypropylene 40, and Millionate MS-50 5 parts were dry-blended and then mixed at 260° under N in a multi-screw kneader at 20 rpm for 2 min and at 100 rpm for 5 min. The blend was injection-molded into specimens which showed particle size 1-5 µm, flexural modulus 16,900 kg/cm², Izod impact strength 6.9 kg.cm/cm, resistance to gasoline, and good surface without delamination vs. 50-800 µm, 14,500 kg/cm², 3.8 kg.cm/cm, cracking in gasoline, and defective surface with delamination, resp., for a 60:40 I-II blend.

⑱ 公開特許公報 (A) 昭63-215714

⑲ Int.Cl.⁴C 08 G 18/44
18/62
C 08 L 23/12

識別記号

NDW
N E N
L C Q

府内整理番号

7602-4J
7602-4J
7602-4J

⑳ 公開 昭和63年(1988)9月8日

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

㉑ 発明の名称 热可塑性樹脂組成物

㉒ 特願 昭62-48658

㉓ 出願 昭62(1987)3月5日

㉔ 発明者 恵 武 明 大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社
大阪工場内㉔ 発明者 増 本 光 彦 大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社
大阪工場内㉔ 発明者 築 田 茂 夫 大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社
大阪工場内

㉕ 出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉕ 出願人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉖ 代理人 弁理士 曽我道照 外4名

最終頁に続く

明細書

3-1 (産業上の利用分野)

1. 発明の名称

热可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

次の成分(a)、(b)、(c)および(d)を溶融混練して得られる热可塑性樹脂組成物：

(a) ポリカーボネート10～90重量%とポリプロピレン90～10重量%との混合物、

(b) (a)の総量100重量部に対して、末端に脂肪族ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキルエステル基など、イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたポリカーボネート1～50重量部、

(c) (a)の総量100重量部に対して、エポキシ基、カルボキシル基など、イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたポリプロピレン1～50重量部、

(d) (a)の総量100重量部に対して、末端封鎖されたジイソシアネート化合物1～20重量部。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、機械的強度、耐有機溶剤性および外観に優れた、工業部品に好適な热可塑性樹脂材料に関するものである。

詳しくは、ポリカーボネート(以下PCと略す)、ポリプロピレン(以下PPと略す)およびこれら2成分を混じり易くするための成分(以下相溶化剤と略す)を溶融混練して得られる、機械的強度、耐有機溶剤性および外観の優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

なお詳しくは、以下の成分(a)、(b)、(c)および(d)を溶融混練して得られる、ポリカーボネートの機械的強度とポリプロピレンの耐有機溶剤性を兼ね備え、しかも成形品の外観が優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

(a) PC 10～90重量%と PP 90～10重量%の混合物、

(b) (a)の総量100重量部に対して、末端に脂肪族ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキルエステル基など、イソシアネート基と反応しうる

る官能基が導入されたポリカーボネート 1~50 重量部、

(c) (a)の総量 100 重量部に対して、エポキシ基、カルボキシル基など、イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたポリアロビレン 1~50 重量部、

(d) (a)の総量 100 重量部に対して、末端封鎖されたジイソシアネート化合物 1~20 重量部。

3-2 (従来の技術)

PC と PP の混合組成物については、従来から数多くの発明がなされている。単に PC と PP を混合して剛性を高めた組成物としては、特公昭 40-13864 号や特開昭 59-223741 号がある。いずれも、剛性を高めることにはある程度成功しているが、両成分の相溶性が極めて低いため、かかる組成物を射出成形などの成形加工法によって成形品にした場合、層状剥離(デラミネーション)が起これり、著しく外観を損なうため、実用に供することは難しい。

PC と PP との相溶性を向上させるために PP

性率および耐衝撃性)と、PP の優れた成形性と耐有機溶剤性とを兼ね備えた新規な成形用材料を開発するため、PC と PP のブレンドに関する研究を取り進めてきた。その結果、PC と PP の混合系においては、分散相をなすいずれか一方の樹脂が数ミクロン程度の微細な分散を示すとき、著しく物性が向上することを見出し、経済的に分散を微細化する方法を詳しく検討して本発明に至った。

3-4 (問題点を解決するための手段)

まず、それぞれ分子量の異なる PC と PP を選び、混合組成比を変えて両材料の単体同士の溶融混練実験を行った。いずれの樹脂が連続相および分散相をなすかは、分子量の組合せおよび組成比によって決まるようであったが、通常の射出成形用材料を使用する限りでは PC の組成比が PP の組成比よりや、大きい(60~70 重量%以上)とき、PC が連続相をなし、PC の組成比がそれより小さいときに PP が連続相をなした。いずれの場合にも、該組成物を射出成形して得られた成

の代わりに変性ポリアロビレンを用いる例として、特開昭 57-123251 号、59-223742 号、57-125253 号があるが、通常 PC の末端は、末端停止剤もしくは分子量調節剤(例えば、 α -ターシャリーブチルフェノール、フェノールなどの 1 個のフェノール類など)あるいは流動性改良のための長鎖アルキルフェノール類などを使って、末端封止が行われているので、変性ポリオレフィンによって相溶化が効果的に図れるとは考えにくい。

その他、PC とポリオレフィンとの相溶化を図る方法として、特開昭 57-200444 号、特開昭 57-200445 号、特開昭 58-8759 号、特開昭 58-201842 号などで、変性ポリオレフィンを何等かの形で PC に混合する方法が紹介されているが、いずれもポリオレフィン成分の含量を低目にし、PC の品質改良を図るもの、あるいはポリエチレンをベースとした考案であり、PC および PP の両方の性能を充分に發揮させようとする記述はない。

3-3 (発明が解決しようとする問題点)

発明者らは、PC の優れた機械的特性(曲げ弾

性品を評価した結果、分散相の分散粒子径は数十から数百ミクロンと大きく、物性面では特に耐衝撃性が著しく低く、また層状剥離(デラミネーション)により成形品の外観は極めて悪い状態であった。その原因としては、両樹脂が互いに相溶性を有しないため、溶融混練によっては分散がある程度以下に微細化せず、また射出成形の際、冷却固化の過程で分散相同士が凝集して大きな分散が生じることが考えられる。更に外観の悪さについては、射出成形時の高い剪断力によって、相溶性の悪い両樹脂が簡単に分離してデラミネーションを生ずるものと考えられる。

次に、両樹脂間の相溶性を向上させて、上述の問題点の改良の可能性を検討するため、公開特許により紹介されている各種変性ポリオレフィンを、PP の代わりに PC と混合して特性を評価した。供試した変性ポリオレフィンは、無水マレイン酸変性 PP、グリシジルメタアクリレート変性 PP、エチレン・アクリル酸共重合体およびエチレン・酢酸ビニル・グリシジルメタアクリレート共重合

体であった。いずれも、分散をわずかに微細化する効果は認めたが、目的とする分散からは程遠いものであった。

以上の状況から、発明者らは、単に変性ポリオレフィンを用いるだけでは PC との相溶性を著しく向上させることはできず、更に積極的に PC との親和性を有する成分を添加する必要性を感じた。種々検討の結果、PC と最もよい相溶性を有する成分は PC そのものとの考え方から、PC と PP の溶融混練の相溶化剤として、変性 PP に加えて更に変性 PC を添加することを想起した。変性 PP と変性 PC とは、組成物の中で独立に存在していたのでは相溶化効果は期待できず、溶融混練の過程で、比較的容易に化学的に互いに結合し合うものである必要がある。この点に注目して研究を進めた結果、末端に脂肪族ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキルエステル基など、イソシアネート基と反応しうる官能基が導入された PC、エボキシ基、カルボキシル基などイソシアネート基と反応しうる官能基が導入された PP、および未

フード、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、などであり、特に、ビスフェノール A が好ましい。また、分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘアテン-2、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘアタン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘアテン-3、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘアタン、1,3,5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、および3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシンドール [=イサチン(ビスフェノール)]、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン、5-ブロモイサチンなどを前記ジヒドロキシ化合物の一部、例えば、0.1~2モル%をポリヒドロキシ化合物で置換する。更に、分子量を調節するのに適した一価芳香族ヒドロキシ化合物は α -および ω -

端封鎖されたジイソシアネート化合物とを、PC と PP の混合物に添加することにより、優れた特性を兼ね備えた組成物を得、本発明を完成させた。

3-4-1 構成要素

(1) PC

本発明で使用される PC は、芳香族ヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物を、ホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることによって作られる、分岐していくてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体である。芳香族ジヒドロキシ化合物の一例は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (=ビスフェノール A)、テトラメチルビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール A、ビス(4-ヒドロキシフェニル)- p -ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スル

メチルフェノール、 α -および ω -プロピルフェノール、 α -ブロモフェノール、 p -tert-ブチルフェノールおよび α -長鎖アルキル置換フェノールなどが好ましい。芳香族ポリカーボネート樹脂としては代表的には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系化合物、特にビスフェノール A を主原料とするポリカーボネートが挙げられ、2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物を併用して得られるポリカーボネート共重合体、3価のフェノール系、化合物を少量併用して得られる分岐化ポリカーボネートも挙げることが出来る。芳香族ポリカーボネート樹脂は2種以上の混合物として用いてもよい。

(2) PP

結晶性アロビレン単独重合体、結晶性アロビレン-エチレンブロックおよびランダム共重合体およびこれらの結晶性アロビレン系重合体類とエラストマーとの混合物が使用される。結晶性アロビレン系重合体類およびこれらとエラストマーの混合物の MFR (23.0°C、荷重 2.16 kg) は、0.1~70、中でも 0.1~50 g/10 分が望ましい。

MFRが0.1より小さいと成形加工上難点を生じ、70以上では耐衝撃性に不安が生ずる。

(3) イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたPC(以下、変性PCと略す。)

以下に説明する、末端に脂肪族ヒドロキシル基、カルボキシル基あるいはアルキルエステル基が導入されたPCがその代表であるが、末端にエポキシ基、アミノ基など、イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたPCが、いずれも用いられることができる。

(i) 末端に脂肪族ヒドロキシル基が導入されたPC(以下、変性PC-Aと略す。)

本発明の変性PC-A樹脂の製法は、従来のポリカーボネート樹脂の製法と比較して、分子量調節剤もしくは末端停止剤として、脂肪族ヒドロキシル基とフェノール性OH基とを有する芳香族化合物を使用することを除き、従来のポリカーボネート樹脂の製法と同様の製法でよい。

すなわち、界面重合法では、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物とホスゲンとの反応時に前記分子量調節剤を添加する方法でもよい。

本発明の変性PC-B樹脂の製法は、従来のポリカーボネート樹脂の製法と比較して、分子量調節剤もしくは末端停止剤として、フェノール性ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する芳香族化合物を使用することを除き、従来のポリカーボネート樹脂の製法と同様の製法でよい。

すなわち、界面重合法では、反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物とホスゲンとを反応させた後、前記分子量調節剤および第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加し重合する方法、ピリジン法では、二価フェノール系化合物および前記分子量調節剤をピリジンまたはピリジンおよび不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを吹き込んで直接ポリカーボネート樹脂を得る方法である。なお、界面重合法においては、二価フェノール系化合物とホスゲンとの反応時に前記分子量調節剤を添加する方法でもよい。

分子量調節剤として用いる芳香族化合物としては、P-オキシ安息香酸、M-オキシ安息香酸、2-メ

ル系化合物とホスゲンとを反応させた後、前記分子量調節剤および第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加し重合する方法、ピリジン法では、二価フェノール系化合物および前記分子量調節剤をピリジンまたはピリジンおよび不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを吹き込んで直接ポリカーボネート樹脂を得る方法である。なお、界面重合法においては、二価フェノール系化合物とホスゲンとの反応時に前記分子量調節剤を添加する方法でもよい。

使用される分子量調節剤は、4-ヒドロキシメチルフェノール、4-ヒドロキシエチルフェノール、2,6-ジヒドロキシメチルフェノール等が例示され、使用量は二価フェノール系化合物に対して100～0.5モル%、好ましくは20～2モル%の範囲であり、本発明においては、上記化合物と共に従来公知の分子量調節剤を併用することも可能である。

(ii) 末端にカルボキシル基が導入されたPC(以下、変性PC-Cと略す。)

チル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、P-ヒドロキシフェニール酢酸、2-メチル-4-ヒドロキシフェニール酢酸、ケイ皮酸等が例示され、使用量は二価フェノール系化合物に対して100～0.5モル%、好ましくは20～2モル%の範囲であり、本発明においては、上記化合物と共に、従来公知の分子量調節剤を併用することも可能である。

(iii) 末端にアルキルエステル基が導入されたPC(以下、変性PC-Cと略す。)

本発明の変性PC-C樹脂の製法は、従来のポリカーボネート樹脂の製法と比較して、分子量調節剤もしくは末端停止剤として、フェノール性ヒドロキシル基とアルキルエステル基とを有する芳香族化合物あるいは脂肪族酸クロライドを使用することを除き、従来のポリカーボネート樹脂の製法と同様の製法でよい。

すなわち、界面重合法では、反応に不活性な有

機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物とホスゲンとを反応させた後、前記分子量調節剤および第三級アミンもしくは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加し重合する方法、ビリジン法では、二価フェノール系化合物および前記分子量調節剤をビリジンまたはビリジンおよび不活性溶媒の混合溶液に溶解し、ホスゲンを吹き込んで直接ポリカーボネート樹脂を得る方法である。なお、界面重合法においては、二価フェノール系化合物とホスゲンとの反応時に前記分子量調節剤を添加する方法でもよい。

分子量調節剤は、酢酸クロライド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、吉草酸クロライド、カプロン酸クロライド、ヘプタン酸クロライド、カプリル酸クロライド等の脂肪族酸クロライド；酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプリル酸等の脂肪酸；ヒドロキシ安息香酸メチル、ヒドロキシ安息香酸エチル、ヒドロキシ安息香酸プロピル、ヒドロキシ安息香酸ブチル等のヒドロキシ安息香酸アルキルエステル；P-ヒドロキシフェニル酢

有する不飽和モノマーとの共重合でエポキシ基を導入したものであれば、いずれを用いてもよい。

エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルマレート、ブチルグリシジルフマレート、プロピルグリシジルマレート、グリシジルアクリレート等が挙げられるが、これらの中でも、グリシジルメタクリレートが実用上最も好ましい。

共重合の際、上述のエポキシ基を有する不飽和モノマー以外のモノマー、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等を過半量を超えない範囲で共重合することも可能である。

また、アロビレンの単独重合体およびアロビレンと他の α オレフィン等との共重合体、並びにそれらの複合物中に存在する不飽和結合を酸化してエポキシ基を導入したもの、例えば、炭素-炭素不飽和結合を過酸化水素や有機過酸(過安息香酸、過ギ酸、過酢酸等)で酸化してエポキシ基を導入したものも、本発明の組成物におけるエポキシ基含有PPとして使用できる。

酸メチル、P-ヒドロキシフェニル酢酸エチル等のヒドロキシ・フェニル酢酸アルキルエステルが例示される。使用量は、用いる二価フェノール系化合物に対して0.5～100モル%、好ましくは2～20モル%の範囲であり、また、前記アルキルエステル基含有一価フェノールに、通常のフェノール、P-t-ブチルフェノール、トリブロモフェノールなどの末端停止剤を併用することも可能である。

(4) イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたPP(以下、変性PPと略す。)

以下に説明するエポキシ基あるいはカルボキシル基が導入されたPPがその代表であるが、ヒドロキシル基、アミノ基など、イソシアネート基と反応しうる官能基が導入されたPPが、いずれも用いられることができる。

(i) エポキシ基が導入されたPP(以下、変性PP-Aと略す。)

アロビレンの単独重合体およびアロビレンと他の α オレフィン等との共重合体と、エポキシ基を

エポキシ基を含む不飽和モノマーの含量は、不飽和モノマー成分を0.1～20重量%の範囲でPPにグラフト共重合したものが好ましい。これ以下では、末端にヒドロキシル基を有するPCとの化学的反応性に乏しく、これ以上ではPPとの物理的な相溶性が損なわれるので好ましくない。

(ii) カルボキシル基が導入されたPP(以下、変性PP-Bと略す。)

アロビレンの単独重合体およびアロビレンと他の α オレフィン等との共重合体、あるいは、これらに熱可塑性エラストマーをブレンドしたものに、カルボキシル基を含有させたものがすべて含まれる。

すなわち、これらを得る方法としては、(イ)カルボキシル基を含んだ重合性モノマーをランダム、ブロックあるいはグラフト共重合する方法、(ロ)樹脂の分子内に存在する反応基と、カルボキシル基を含む化合物または反応によってカルボキシル基を生成する化合物とを反応させる方法、(ハ)酸化や加水分解等の変性による方法等が、

それに相当する。中でも、共重合による方法と加水分解や熱分解による方法が、カルボキシル基を簡便に導入でき、かつその導入量のコントロールも行いやすいので好ましい。また、少量のカルボキシル基の導入でPCとPPの相溶性を向上させる点、および変性に用いるPPの物性を大きく損なわない点で、グラフト共重合が好ましい。

カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ハイミック酸あるいはこれらの無水物等があり、中でも、アクリル酸と無水マレイン酸が好ましい。

変性PPに含まれるカルボキシル基の量は、 5×10^{-5} ないし 5×10^{-1} モル/100g、好ましくは、 1×10^{-4} ないし 1×10^{-1} モル/100g、特に好ましくは 5×10^{-4} ないし 5×10^{-2} である。この値が、 5×10^{-5} 以下であると、PCとPPの相溶化の効果が少なく、また、 5×10^{-1} 以上では本組成物中の分散相の分散状態の向上が見られない。

(5) 末端封鎖されたジイソシアネート(以下、

シアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナト-メチルシクロヘキサン(IPDI)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ヘキサヒドロー-1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、バーヒドロー-2,4'-および/または-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-1,4-ビス-(イソシアナトメチル)-4,4'-シクロヘキサンおよび1,3-および1,4-ビス-(2-イソシアナト-2-アロビル)-ベンゼン、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ジフェニルメタン-2,4'-および/または-4,4'-ジイソシアネートおよびナフタレン-1,5-ジイソシアネートである。勿論、これらのイソシアネートの混合物を用いることも可能である。少量のモノおよびトリイソシアネートも使用しうる。

(6) 添加物等

B-ジイソシアネートと略す。)

本発明の成分であるB-ジイソシアネートは、活性な末端イソシアネート基を封鎖したジイソシアネートであり、熱可塑性樹脂の融点以上でイソシアネート基を生成するものである。

末端を封鎖する化合物としては、アルコールもしくはラクタムが好ましい。

イソシアネート基を封鎖するのに用いられるアルコールは、炭素数3~18のアルコールまたはアルキル化されていてもよい6~18個の炭素原子を持つフェノールである。ラクタムは炭素数3~8のものが好ましく、好適にはε-カプロラクタムである。これらの中、フェノール類が好ましい。

ジイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、1-イソ

シアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナト-メチルシクロヘキサン(IPDI)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルエンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ヘキサヒドロー-1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、バーヒドロー-2,4'-および/または-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-1,4-ビス-(イソシアナトメチル)-4,4'-シクロヘキサンおよび1,3-および1,4-ビス-(2-イソシアナト-2-アロビル)-ベンゼン、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ジフェニルメタン-2,4'-および/または-4,4'-ジイソシアネートおよびナフタレン-1,5-ジイソシアネートである。勿論、これらのイソシアネートの混合物を用いることも可能である。少量のモノおよびトリイソシアネートも使用しうる。

3-4-2 構成要素の組成比

本発明による変性PC、変性PPおよびB-ジイソシアネートを併用することにより、PCとPPの組成比がいかなる値であっても、良好な相溶性が得られるが、機械的強度と耐有機溶剤性のバランスから、PCとPPの組成比は重量比で10対90から90対10の範囲、好ましくは20対80から80対20、より好ましくは30対70から70対30である。PCが10重量%以下では高い弾性率が期待できず、90重量%以上では耐有機溶剤性が得られない。成分(b)および(c)は、共に成分(a)の総量100重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~30重量部、より好ましくは5~25重量部を添加する。1重量部以下ではPCとPPとの相溶性に問題があり、50重量部以上では弾性率の低下または耐有機溶剤性

の低下、および経済性の点で好ましくない。

成分(d)の添加量は、成分(a)の総量100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは、2～15重量部である。1重量部未満では、本発明の目的である分散性の改良の効果が得られず、20重量部を越えると、最終組成物の成形性、外観などが低下する。

3-4-3 組成物の製法

本発明による樹脂組成物を得るための溶融混練の方法としては、熱可塑性樹脂について一般に実用されている混練方法が適用できる。例えば、粉体状あるいは粒状の各成分を、必要であれば

3-4-1-(5)項に記載の添加物等と共に、ヘンセルミキサー、リボンプレンダー、V型プレンダー等により均一に混合した後、一軸または多軸混練押出機、ロール、バンパリーミキサー等で混練することができる。状況によっては、本発明の構成成分の内、特定の成分2種以上を予め溶融混練しておいて、後に残りの成分を加えて溶融混練することもできる。溶融混練された組成物は、成形加

水酸化ナトリウム3.4kgを水4.2lに溶解し、20℃に保ちながら、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=BPA)6.6kg、ハイドロサルファイト8gを溶解した。

これにメチレンクロライド28lを加えて搅拌しつつ、4-ヒドロキシエチルフェノール258gを加え、ついでホスゲン3.3kgを60分で吹き込んだ。

ホスゲン吹き込み終了後、激しく搅拌して反応液を乳化させ、乳化後、8gのトリエチルアミンを加え約1時間搅拌を続け重合させた。

重合液を、水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和した後、洗液のpHが中性となるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノールを35l加えて、重合物を沈澱させた。沈澱物を汎過し、その後真空乾燥することにより、白色粉末状のポリカーボネート樹脂を得た。

このポリカーボネートの粘度平均分子量を測定した結果、 1.6×10^4 であった。

(4) 変性PC-B

工を容易にするなどの目的で、造粒機や粉碎機を用いて粒状にすることができる。

3-4-4 樹脂組成物の成形加工

本発明による樹脂組成物の成形加工法は、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、中空成形、押出成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形、スタンピング等が適用できるが中でも射出成形が最も好ましい。

以下、本発明の効果を実施例によって説明する。

3-5 (実施例)

3-5-1 試料

(1) PC

三菱瓦斯化学製: PCユーピロンS2000。
粘度平均分子量 2.5×10^4 。

(2) PP

三菱油化製PPホモポリマー: 三菱ポリプロM
A8. 230℃にて測定したMFR値: 0.7g/
10分

(3) 変性PC-A

水酸化ナトリウム3.7kgを水4.2lに溶解し、20℃に保ちながら、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=BPA)7.3kg、ハイドロサルファイト8gを溶解した。

これにメチレンクロライド28lを加えて搅拌しつつ、P-オキシ安息香酸283gを加え、ついでホスゲン3.5kgを60分で吹き込んだ。

ホスゲン吹き込み終了後、激しく搅拌して反応液を乳化させ、乳化後、8gのトリエチルアミンを加え約1時間搅拌を続け重合させた。

重合液を、水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和した後、洗液のpHが中性となるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノールを35l加えて、重合物を沈澱させた。沈澱物を汎過し、その後乾燥することにより、白色粉末状のポリカーボネート樹脂を得た。

このポリカーボネートの粘度平均分子量および末端カルボキシル基の量を測定した結果、それぞれ 1.8×10^4 および0.90%であった。

(5) 変性PC-C

水酸化ナトリウム3.4kgを水4.2lに溶解し、20℃に保ちながら、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(=BPA)6.6kg、ハイドロサルファイト8gを溶解した。

これにメチレンクロライド28lを加えて攪拌しつつ、P-オキシ安息香酸メチル280gを加え、ついでホスゲン3.3kgを60分で吹き込んだ。

ホスゲン吹き込み終了後、激しく攪拌して反応液を乳化させ、乳化後、8gのトリエチルアミンを加え、約1時間攪拌を続け重合させた。

重合液を、水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和した後、洗液のpHが中性となるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノールを35l加えて、重合物を沈殿させた。沈殿物を沪過し、その後真空乾燥することにより、白色粉末状のポリカーボネート樹脂を得た。

このポリカーボネートの粘度平均分子量を測定した結果、 1.6×10^4 であった。

(6) 変性PP-A

TMS-50. 以下、B-MDIと略す)を用いた。

3-5-2 サンプルの調製

表1の配合比率に従い、各成分の合計約800gをドライブレンドの後、東測精密工業製多軸混練機EK-2X-1000にて、260℃、ローター回転数20rpmで2分間予備混練の後、ローター回転数を100rpmに上げて更に5分間混練した。混練に先立って、混練機内は、10 Torr以下の減圧にした後、空素ガスを送入し完全に空素置換した。

混練終了後、試料を粉碎機で粉碎して粒状とした。

粒状の試料を、名機製作所製M40A-SJ型射出成形機を用いて、曲げ弾性率、アイゾット衝撃強度、外観および耐有機溶剤性評価用の試験片を成形した。

3-5-3 測定および評価法

(1) 分散形態

成形品の一部を切り取り、日立製作所製HHS

キシレンを溶媒とし、ベンゾイルバーオキサイドを反応開始剤として、ポリプロピレンホモポリマーにグリシジルメタクリレート(以下GMAと略す)を130℃にて3時間グラフト重合させ、その後、GMAホモポリマーをアセトンで除去したPP-GMAグラフト共重合体。GMA含量2.3重量%、重量平均分子量236,000の、三菱油化試作品である。

(7) 変性PP-B

PP(三菱ポリプロ:BC8D)100部、無水マレイン酸15部、およびクロロベンゼン600部を混合し、110℃で加热溶解したのち、過酸化ベンゾイル10部を6時間かけて添加し、添加後さらに同温度で3時間反応させた。大過剰のアセトンを加えポリマーを沈殿させ、これを沪別・乾燥した。得られた変性PP中の無水マレイン酸含量は、8.2重量%であった。

(8) B-ジイソシアネート

フェノール封鎖ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(日本ポリウレタン製:ミリオネー

-2R型走査型電子顕微鏡により、分散相の分散形態を観察した。

(2) 曲げ弾性率

ISO R178-1974 Procedure 12(JIS K7203)に準拠して、インストロン試験機を用いて23℃での値を測定した。

(3) アイゾット衝撃強度

ISO R180-1969(JIS K7110)ノッチ付きアイゾット衝撃試験法に準拠して、東洋精機製作所製アイゾット衝撃試験機を用いて、23℃での値を測定した。

(4) 耐有機溶剤性

ベルゲンの1/4倍円法(SPEジャーナル、667、1962)に準じ測定した。具体的には、厚さ2mmの試験片を、長軸240mm、短軸80mmの四分の一倍円治具に固定し、市販のガソリンに5分間浸漬したときの、亀裂の発生する最小歪みを限界歪みとして求めた。この際、クラックの発生しないものを○(極めて良好)、限界歪みが1.5%以上のものを○(良好)、同1.0~1.5%のものを△(普

通)、同1.0%未満のものを×(不良)と評価した。

(5) 成形品の外観

$65 \times 65 \times 2\text{mm}$ の成形品の外観を、層状剥離(デラミネーション)を中心に評価した。実用上問題ないものを○、改良を要するものを△、極めて不良のものを×で評価した。



表 1

		実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
材 料	PC(ユーピロン S-2000)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
組 成 比 (重 量 部)	PP(三菱ポリプロ MAB)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
変性PC	変性PC-A	30	30	30				30				
	〃 -B				30	30			30			
	〃 -C						30					
変性PP	変性PP-A	40	30	20	30		30			30		
	〃 -B					30						
B-MDI		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物 性 等 評 価 結 果	分散粒子径(μm)	1~5	1~5	1~3	1~5	1~5	1~5	50 ~500	50 ~500	50 ~500	50 ~500	50 ~800
	曲げ弾性率(23°C, kg/cm^2)	18,900	18,200	19,000	18,600	18,400	17,900	14,700	14,500	14,500	14,900	14,500
	アイソット衝撃強度 (23°C, $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$)	6.9	7.7	8.0	7.7	7.9	7.8	3.9	3.8	4.1	3.9	3.8
	耐有機溶剤性	◎	○	△	○	○	○	×	×	×	×	×
	成形品の外観	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

3-5-4 実施例の説明

表1の実施例1～6に示すとおり、変性PC、変性PPおよびB-ジイソシアネートを相溶化剤として併用することにより、これら3種の相溶化剤を併用せず、1種のみ、または2種のみを用いた比較例1～4、および相溶化剤を全く使用しない比較例5と較べて、PCの分散が大幅に改良(微細化)され、本来非相溶のPCとPPとの相溶性が向上して、PCとPPの有する特性を兼ね備えた、高弾性率、高耐衝撃性、高耐有機溶剤性かつ外観の優れた、樹脂組成物が得られた。

3-6 発明の効果

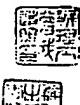
以上のように、本発明は新規な相溶化剤を使用することにより、PCの優れた機械的特性(曲げ弾性率および耐衝撃性)とPPの優れた成形性と耐有機溶剤性とを兼ね備え、しかも成形品の外観が優れた、熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。これにより、いわゆるエンジニアリングプラスチックとして、優れた機械的強度を有するPCと、成形性、耐溶剤性に優れたPPとを混合

した組成物で、分散相をなすいずれか一方の樹脂が、数ミクロン程度の微細な分散を示し、従来の混合手法では到達しえなかつた物性を有する組成物を提供することができる。

出願人代理人

弁理士 曽我道照

弁理士 古川秀利



第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号
C 08 L 69/00 75/04	L P P N G G	6609-4J 7602-4J

⑦発明者 大野 賢祐	三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑦発明者 慶徳 簡夫	三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内